

PAT-NO: JP355167041A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55167041 A  
TITLE: VERTICAL TYPE GASEOUS PHASE GROWTH DEVICE  
PUBN-DATE: December 26, 1980

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAKANISHI, TAKATOSHI

TANAKA, TOKUJI

UDAGAWA, TAKASHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOSHIBA CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP54075049

APPL-DATE: June 14, 1979

INT-CL (IPC): B01J012/00, C30B025/00 , H01L021/205

ABSTRACT:

PURPOSE: To attain the mass-production of crystals by a vertical type gaseous phase growth device in which an upper furnace portion, a lower furnace portion, a sample supporting base located in the lower furnace portion, and a means to introduce sample gas to the upper furnace portion are provided.

CONSTITUTION: The gaseous phase growth furnace 10 consists of the cylindrical upper furnace portion 11 of a small diameter, the cylindrical lower furnace portion 12 of a large diameter, and the connection portion 13 connecting these concentrically. The upper furnace portion 11 has a chamber having an approx. 10cm inside diameter ( $D<SB>1</SB>$ ) and the lower furnace portion 12 has a chamber having an approx. 15cm inside diameter ( $D<SB>2</SB>$ ). The lower chamber is provided with the supporting base 14 for sampling and the outside diameter of the supporting base is larger than the inside diameter of the upper chamber and also smaller than the inside diameter of the lower chamber. The central part of the upper wall of the upper furnace portion 11 is connected with the gas inlet duct 21 through the gas inlet 20, and also the inner surface of the upper wall of the upper furnace portion 11 is provided with the diffusion plate 22.

COPYRIGHT: (C)1980, JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—167041

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 J 12/00  
// C 30 B 25/00  
H 01 L 21/205

識別記号

庁内整理番号  
6639—4G  
6703—4G  
7739—5F

⑭ 公開 昭和55年(1980)12月26日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 縦型気相成長装置

京芝浦電気株式会社総合研究所  
内

⑯ 特 願 昭54—75049

⑰ 発 明 者 宇田川隆

⑱ 出 願 昭54(1979)6月14日

川崎市幸区小向東芝町1番地東  
京芝浦電気株式会社総合研究所  
内

⑲ 発 明 者 中西隆敏

⑳ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区小向東芝町1番地東  
京芝浦電気株式会社総合研究所  
内

川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 発 明 者 田中篤司

㉒ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外2名

川崎市幸区小向東芝町1番地東

明 細 書

1. 発明の名称

縦型気相成長装置

2. 特許請求の範囲

1) 200 cm<sup>2</sup>以下の横断面積の上室を規定する上方炉部と、これよりも大きく、かつ4倍よりも小さい横断面積の下室を規定する下方炉部、並びにこれら上方炉部と下方炉部とを接続する接続部とからなる気相成長炉と、下室中に位置し、上面に試料が載置される支持台と、上配上室中に試料ガスを導びく手段とを具備してなることを特徴とする縦型気相成長装置。

2) 200 cm<sup>2</sup>以下の横断面積の上室を規定する上方炉部、これよりも大きく、かつ4倍よりも小さい横断面積の下室を規定する下方炉部、並びにこれら上方炉部と下方炉部とを接続する接続部とからなる気相成長炉と、上面に試料が乗せられ、前記気相成長炉との間の間隙の最小断面積が前記上室の横断面積と等しいか小さくなるように上室近くの下室中に設けられた支持

台と、前記上室に上方より原料ガスを導入する導入口と、上室中の導入口近くに設けられ、導入された原料ガスを分散する拡散板とを具備してなることを特徴とする縦型気相成長装置。

3. 発明の詳細な説明

この発明は砒化ガリウムもしくはこれを主成分とする化合物半導体層の気相成長に適した縦型気相成長装置に関する。

一般に、化合物半導体、例えば砒化ガリウム(GaAs)の気相成長法として、有機ガリウムの一種であるトリメチルガリウム(TMGa)と砒素の水素化合物であるアルシン(AsH<sub>3</sub>)との熱分解を利用しておこなう方法が知られている。そして、この成長法を実施するのに際しては、気相成長炉として縦型のものが多量の原料ガスを必要としないので最近では横型のものに比して使用されている。即ち、この縦型の炉においては、試料である結晶基板の上面にはほぼ垂直に原料ガスが供給されるので、このガスの供給方向と気相成長方向とが一致し、このため少ないガ

スの供給で気相成長させることができる。しかし、このような縦型炉では結晶基板と、この基板上方に位置するガス導入口との間隔をかなり大きくしなければならぬので、基板近くで暖められたガスが上方に昇り、対流が生じるので、以下のような問題があった。1) 炉内の一様なガスの流れが妨げられるために、成長層に厚さむらが生じる。2) 反応を終えたガスが再び炉の上流部に逆流し、原料ガスの汚染が生じる。3) 炉上部まで暖められたガスが昇るので、ここで原料ガスの分解が起り、所望の砒化ガリウムとは別の生成物が生じ、この結果気相成長層の成長速度が低下する。このように、炉内で対流を生じさせると、厚さの均一性が悪く、かつ純度の劣る成長層を低成長速度でしか成長させることができなかった。このような対流による影響は成長炉の内径が増加すればより顕著になるために、従来では内径6 cm程度の炉を使用することが一般的であった。このために、一度に多数の基板に成長層を形成することができず、したがってこ

3

ろを有する。この下室12aには上室11a近くに位置するようにして支持台14が設けられている。この支持台14はモータ16により回転されるシャフト15上に固定されており、炉内で回転可能となっている。この支持台14上面には試料、この例では砒化ガリウム基板16が複数枚設置可能となっている。この支持台14はグラファイトからなる本体17と、この本体の外表面を被覆し、シリコン・カーバイドからなる保護層18と、この保護層18の上面に取外し可能に設けられたシリコン板19とにより構成され、このシリコン板19上に直接前記砒化ガリウム基板16が載置されて、気相成長がおこなわれる。この支持台14は横断面が前記上室11aの内径よりも大きくかつ下室12aの内径よりも小さい径の円柱状に構成され、これの外側全体に渡って下室12aの内側と等間隔をなすように、炉と同心的に配置されている。前記上方炉部11の上壁中央にはガス導入口20を介してガス導入ダクト21が接続

5

の従来の縦型気相成長炉では、熱分解気相成長法の原理的な特長である量産性の良さを充分に発揮することが不可能であった。

したがって、この発明の目的は原料ガスの供給量を少くできると云う縦型反応炉の効果を有しながら、量産性に優れ、かつ均一な厚さで、高純度の成長層を作業性良く形成することの可能な縦型気相成長装置を提供することである。

以下に、この発明の一実施例に係る縦型気相成長装置を添付図面を参照して、これを使用した砒化ガリウムの気相成長法の例と共に説明する。

第1図並びに第2図において、符号10は気相成長炉を示し、小径の円筒状の上方炉部11と、大径の円筒状の下方炉部12と、これらを同心的に融着してなる接続部13とからなり、透明石英により構成されている。上方炉部11は内径D<sub>1</sub>が約10 cm、従って横断面積が $10^2 \times \frac{\pi}{4}$  cm<sup>2</sup>の上室11aを有しており、下方炉部12は内径D<sub>2</sub>が約15 cm、従って横断面積が $15^2 \times \frac{\pi}{4}$  cm<sup>2</sup>の下室

4

され、これを介して後述するガスが炉内に導入される。また前記上方炉部11の上壁内面にはこれと所定間隔を有して透明石英製の拡散板22が設けられている。この拡散板22は円板形をなし、その外周側が上室11aの内側と少しの間隔を有するようにして、前記ガス導入口20と同心的に設けられており、この導入口20からのガスを分散する機能を有している。前記下方炉部12の下部にはガス導出ダクト23が接続されており、かくして、ガス導入ダクト21から導入されたガスは炉内を下方に流れ、ガス導出ダクト23から排出される。前記ガス導入ダクトには、夫々流量制御バルブを介してガス源が接続されている。この実施例ではガス源として、水素で希釈され、ドーピングガスとなる硫化水素(H<sub>2</sub>S)ガスの供給源24と、水素で希釈されたアルシン(AsH<sub>3</sub>)ガスの供給源24と、水素ガス(H<sub>2</sub>)の供給源25と、この水素ガス供給源25からの水素ガスにより蒸気化されて供給されるトリメチルガリウム

6

(TMG)の供給源26とが接続されている。前記硫化水素とトリメチルガリウムは炉内で熱分解されて砒化ガリウムの気相成長を果し、前記水素ガスはキャリアガスとして働く。尚第1図中符号<sup>33</sup>は前記支持台14を介して試料を成長温度に加熱するためのRFコイルを示す。上記実施例では支持台14としてその上面が平面のものを使用したが、一度により多くの試料に気相成長を果させるためには、上面を立体的にすれば良く、その例を第2A図に示す。この例では支持台14として四角錐形のものを使用し、4個の傾斜上面14a上に夫々試料を載置可能としている。そして、この上面14aの下端には、試料が滑り落ちるのを防止するためのリブ14bが突設され、また上端は、ここに至る混合ガスを各上面14aに均一に分散できるように丸味を有している。

上記のような構成の成長炉を使用して実際に砒化ガリウムの成長層を形成する場合につき以下に説明する。鏡面研磨した10 $\mu$ mの面積を

7

らの距離に対する厚さの変動度並びに電子濃度の変動度を測定し、夫々第3A図並びに第3B図に示してある。一方、小径の上室と大径の下室とに室が分離していないで15cmの様な内径の筒状の室を有する従来技術に係る気相成長炉を使用して上記実施例と全く同じ条件で成長させた同様の測定結果を参考のために第4A図並びに第4B図に示してある。上記第3A図と第4A図との比較により、実施例の成長炉を使用する方法により形成された成長層は、炉の中心からの距離に係りなく10 $\mu$ m $\pm$ 0.5 $\mu$ mの範囲内の厚さとなり、±5%の厚さのバラツキしかなかった。これに対して、比較例の成長炉により形成された成長層は、60分の成長時間では10 $\mu$ mの厚さには形成されず、最高7 $\mu$ mであり、しかも炉中心から離れるのに従って薄くなる傾向があった。このために所望の10 $\mu$ mの厚さの成長層を得るためにはより成長時間を長くしなければならず、しかもこのようにしても使用できるのは炉中心付近で成長させたものだけで

9

特開昭55-167041(3)

有する面方位が(100)の砒化ガリウム高抵抗基板を有機溶剤で洗滌した後硫酸系エッチング溶液で化学エッチングする。なお、この基板としては(100)±5度の範囲の面方位の砒化ガリウム基板を使用することが好ましい。次に上記基板を支持台14上に複数枚載置し、これをRFコイル<sup>33</sup>により約700℃に加熱する。そして、供給源26から水素で希釈され、濃度が4.62%のトリメチルガリウムを40ml/分の流量で、供給源24から水素で希釈され、濃度が5%のアルシニングガスを600ml/分の流量で、そして供給源26から水素ガスをキャリアガスとして炉内に、これらガスの全流量が15%分となるようにして、導入口20より流入させ炉中を上方から下方に向かってこの混合ガスを流すことにより気相成長をおこす。なお、この時の成長時間は60分に設定し、厚さ約10 $\mu$ mの砒化ガリウム気相成長層を得るようにしている。

以上のようにして形成した成長層の、中心か

8

ある。また、第3B図と第4B図との比較により、実施例の場合では、電子濃度も炉中心からの距離に係りなく、 $8 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ を中心として±11%の変動しか生じなかったのに対して比較例の場合では電子濃度のバラツキが非常に大きく、しかも炉中心付近では成長層がP型となっていた。

上記のような小内径の上室と大内径の下室とよりなる成長炉の効果は、上室の横断面積が200 $\text{cm}^2$ 以下で、かつ下室の横断面積がこれの4倍よりも小さい場合にはほぼ同様に得られる。もし、上室の横断面積が200 $\text{cm}^2$ 以上になると、この上室でのガスの対流が顕著に生じるようになって、成長層の厚さの不均一性並びに電子濃度分布が第4A図並びに第4B図に示すような傾向を示すようになって来る。このような傾向は下室の横断面積が上室の4倍以上になっても同様に生じる。

なお、より良好な成長層を得るためには以下のような点を考慮すれば良いことが発明者達の

10

実験の結果認識できた。

1) 成長炉の内周側と支持台の外周側との間で規定される間隙の最小断面積が上室の横断面積と等しいかより小さくする。

これは、もしこの間隙の最小断面積をこれ以上大きくすると下室と上室との間で対流が生じ易くなって良好な結果が得られなくなるためである。なお、ここで間隙の最小断面積とは、炉内周側と支持台の外周側との間隙で、最小距離の所を支持台外周側全域に渡って得た積分値である。

なお、第5図は前記上室の横断面積が支持台と炉との間の最小横断面積と等しい場合と、前者が後者の半分の場合とにつき、前記と同様の方法で気相成長層を形成してホール素子を製造した場合のホール抵抗  $R_d(\Omega)$  の、炉中心からの距離に対する変動測定結果を表わす。この図にて、曲線Aは上記断面積が等しい場合を、そして曲線Bは半分の場合を夫々示す。この図において、断面積が等しい方が、炉中心からの距

11

度度の分布を第6図に示す。

5) 混合ガスの流速を  $0.5 \text{ cm/秒} \sim 4 \text{ cm/秒}$  にする。

これはもし、流速がこの範囲外の場合には結晶性が悪く、移動度が低くなる傾向があるためである。なお、参考のために、成長温度が  $720^\circ\text{C}$ 、TMGの濃度が  $0.02\%$ 、 $\text{AsH}_3/\text{TMG}$  モル比が  $1/5$ 、 $\text{H}_2\text{S}/\text{TMG}$  モル比が  $0.001$  の条件下で、混合ガスの流速を変えて砒化ガリウムを気相成長させた時の成長層の移動度を第7図に示す。

6) 成長炉中の混合ガスの圧力を  $100 \text{ mmHg}$  以下に保つ。

以上のようにして構成された成長炉においては  $200 \text{ cm}^2$  以下の横断面積の上室と、これよりも大きく、かつ4倍よりも小さい横断面積の下室とに炉内が分離し、上室側から導入された混合ガスにより下室に設けられた支持台上の試料に気相成長をおこなわせているので、上室中での混合ガスの対流が生じ難く、したがって少ないガス供給量で高純度の成長層を均一な厚さで

13

特開55-167041(4)

離に係りなくホール抵抗がほぼ一樣であることが理解できよう。

2) 上室の上部に拡散板のように導入された混合ガスを分散するための手段を設ける。

3) 上室の高さを、これの直径の  $1.5$  倍  $\sim 2.5$  倍にする。

4) 砒化ガリウムを成長させるのに際しては炉中に導入される混合ガス中の有機ガリウムの濃度を水素ガスに対して  $0.005\% \sim 0.05\%$  にする。

これはもし、濃度が  $0.005\%$  以下になると成長層の電子濃度のバラツキが大きくなってしまい、また  $0.05\%$  以上になると電子濃度にバラツキが生じ、かつ成長層表面の結晶状態が悪くなるためである。なお、参考のために、成長温度が  $720^\circ\text{C}$ 、 $\text{AsH}_3/\text{TMG}$  モル比が  $1/5$ 、 $\text{H}_2\text{S}/\text{TMG}$  モル比が  $0.001$ 、で水素ガスをキャリアガスとして使用し、これらの混合ガスの流速を  $1 \text{ cm/秒}$  にした条件下で、混合ガス中の TMG の濃度を変えて気相成長させた時の成長層の電子

12

成長させることができる。また、下室を横断面積を大きくしているので、多量の気相成長層を一度に形成することができて、熱分解気相成長法の利点である量生産を可能としている。

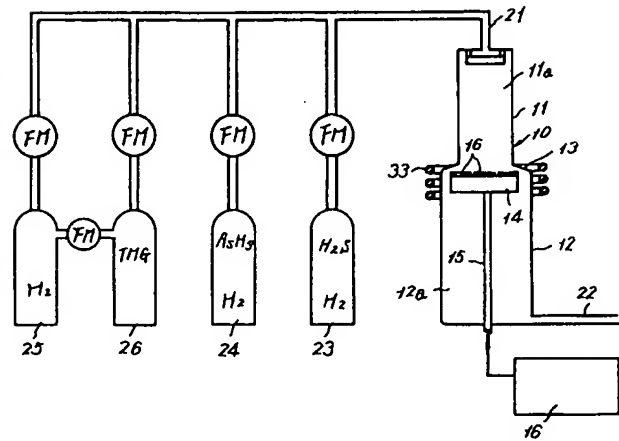
なお、この発明の気相成長装置を有機ガリウムと砒素の水素化合物とによる砒化ガリウムの気相成長法に適用したが、他の物質による砒化ガリウムの気相成長法もしくは砒化ガリウム以外の化合物半導体の気相成長法にも適用することが可能である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例に係る気相成長装置の全体を概略的に示す図、第2図は同気相成長装置の要部を示す断面図、第2A図は同装置に使用されている支持台の変形例を示す側面図、第3A図並びに第3B図は同気相成長装置を使用して成長された砒化ガリウム層の炉中の位置による厚さの変動度並びに電子濃度の変動度を測定して夫々示す線図、第4A図並びに第4B図は、比較のために、従来の成長炉を使用

14

オ 1 図



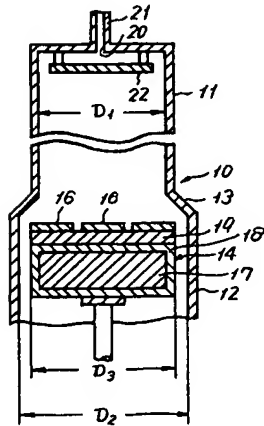
して成長された砒化ガリウム層の炉中の位置による厚さの変動度並びに電子濃度の変動度を測定して示す、第3A図並びに第3B図と同様の線図、第5図は実施例に係る気相成長装置と、本願の範囲外の気相成長装置とにより夫々成長されたホール素子のホール抵抗の相違を示す線図、第6図は混合ガス中のトリメチルガリウムの濃度の変化に対する成長層の電子濃度の変化を示す線図、そして第7図は混合ガスの流速の変化に対する成長層の室温における移動度の変化を示す線図である。

10…気相成長炉、11…上方炉部、11a…上室、12…下方炉部、12a…下室、13…接続部、14…支持台、21…ガス導入ダクト。

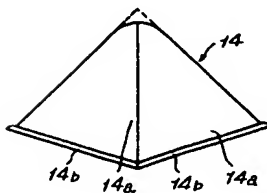
出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

15

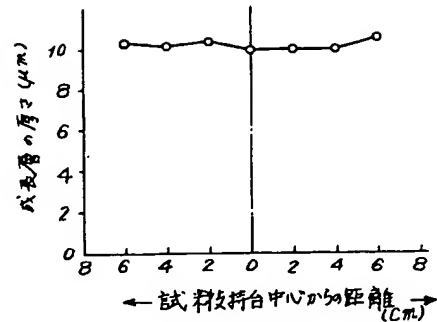
オ 2 図



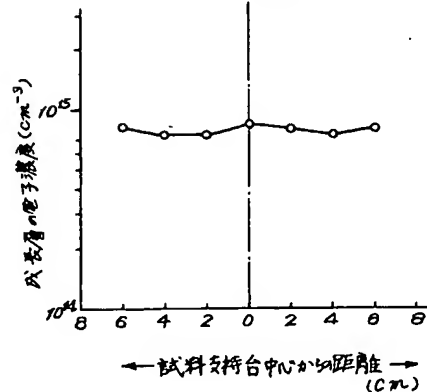
オ 2A 図



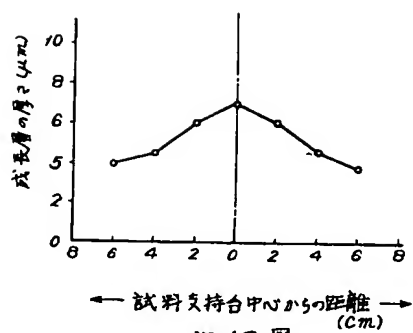
オ 3A 図



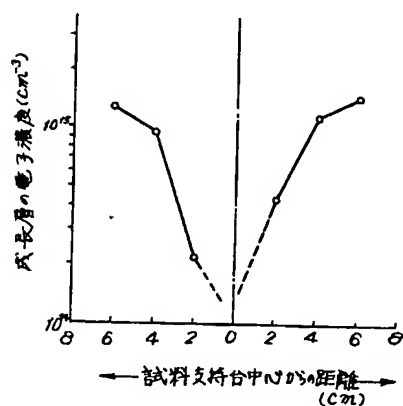
オ 3B 図



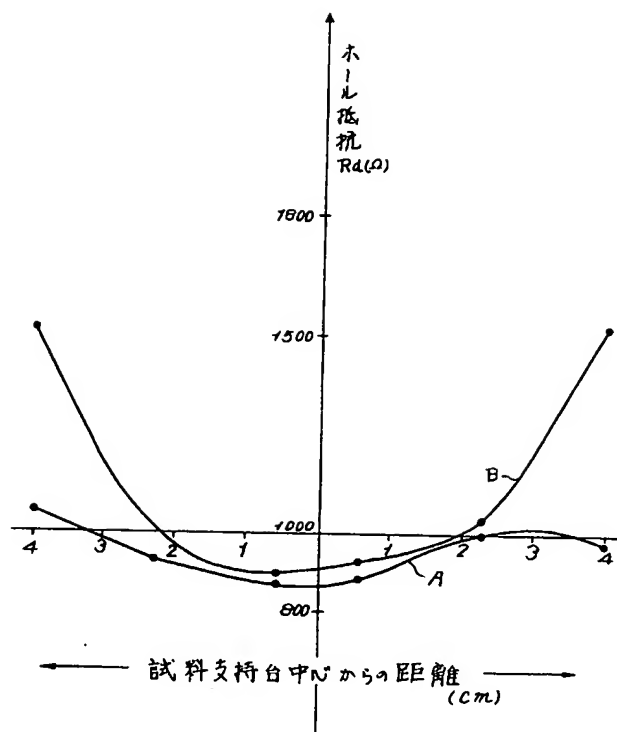
オ 4A 図



オ 4B 図



オ 5 図



オ 6 図

